

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/064657 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/08**,
18/70, C08J 3/03, C09D 175/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/01029**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
1. Februar 2002 (01.02.2002)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
101 07 494.8 15. Februar 2001 (15.02.2001) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). **MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. BERLIN** [DE/DE]; 80539 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LICHT, Ulrike** [DE/DE]; Plauener Weg 26, 68309 Mannheim (DE). **ANTONIETTI, Markus** [DE/DE]; Am Luchgraben 12, 14558 Bergholz-Rehbrücke (DE). **LANDFESTER, Katharina** [DE/DE]; Augustastr. 15F, 12203 Berlin (DE).
- (74) Anwalt: **DRES. FITZNER & MÜNCH**; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/064657 A1

(54) Title: **AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSION**

(54) Bezeichnung: **WÄSSRIGE POLYURETHANDISPERSION**

(57) Abstract: The invention relates to aqueous primary dispersions which contain a hydrophobic polyurethane which is produced in a mini-emulsion by reacting with (a) polyisocyanate and (b) compounds containing isocyanate reactive groups. The invention also relates to a method for producing said dispersion and the use thereof for producing coatings and adhesives.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Primärdispersionen, die ein hydrophobes Polyurethan enthalten, welches in Miniemulsion durch Umsetzung von (a) Polyisocyanat und (b) Verbindungen mit Isocyanat-reaktiven Gruppen hergestellt wird. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Dispersionen sowie deren Verwendung für die Herstellung von Beschichtungen und Klebstoffen.

Wäßrige Polyurethandispersion

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Primärdispersionen, die Polyurethan enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Primärdispersionen sowie deren Verwendung.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Umsetzungen zu Polymeren in Miniemulsionen durchzuführen. Miniemulsionen sind Dispersionen aus Wasser, einer Ölphase und einer oder mehreren oberflächenaktiven Substanzen, die eine Tröpfchengröße von 5 bis 50 nm (Mikroemulsion) oder von 50 bis 500 nm aufweisen. Dabei gelten die Miniemulsionen als metastabil (vgl. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, Editoren. P.A. Lovell und Mohamed S.El-Aasser, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Weinheim, 1997, Seiten 700 und folgende; Mohamed S. El-Aasser, Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology, 30th Annual Short Course, Volume 3, June 7-11, 1999, Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, USA). Beide Arten von Dispersionen finden in der Technik breite Anwendung beispielsweise in Reinigern, Kosmetika oder Körperpflegeprodukten. Sie können aber auch anstelle der üblichen Makroemulsionen, bei deren Tröpfchengrößen >1000 nm vorliegen, für Polymerisationsreaktionen verwendet werden.

Die Herstellung wäßriger Primärdispersionen mit Hilfe der radikalischen Miniemulsionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren ist beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO98/02466 oder den deutschen Patentschriften DE-A-196 28 143 und DE-A-196 28 142 bekannt. Bei diesen bekannten Verfahren können die Monomeren in der Gegenwart unterschiedlicher niedermolekularer, oligomerer oder polymerer hydrophober Substanzen copolymerisiert werden. Außerdem

können hydrophobe, in Wasser wenig lösliche organische Hilfsmittel wie Weichmacher, Verbesserer der Klebrigkeit der resultierenden Verfilmung, Filmbildehilfsmittel oder sonstige nicht näher spezifizierte organische Additive in die Monomertröpfchen der Miniemulsion eingearbeitet werden.

- 5 Die Polyaddition von Polyisocyanaten mit Polyolen zu Polyurethan in einer Miniemulsion wird nicht beschrieben.

- Wäßrige Beschichtungsstoffe auf der Basis von wäßrigen Primärdispersionen, die feste Kern-Schale-Partikel enthalten und durch
10 Miniemulsionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in der Gegenwart hydrophober Polymere hergestellt worden sind, sind aus den Patentschriften EP-A-0 401 565 , WO97/49739 oder EP-A-0 755 946 bekannt. Die Polyadditionen von Polyisocyanaten mit Polyolen zu Polyurethanen in der Miniemulsion wird nicht beschrieben.

15

- In der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 674.2 werden ebenfalls wäßrige Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe beschrieben, die dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines
20 Teilchendurchmessers ≤ 500 nm enthalten und durch radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation von einem olefinisch ungesättigten Monomer und einem Diarylethylen in der Gegenwart von zumindest einem hydrophoben Vernetzungsmittel für das aus den Monomeren resultierende Copolymerisat herstellbar sind. Auch hier wird die Polyaddition in
25 Miniemulsion nicht beschrieben.

- Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß ionische Polyurethandispersionen als Lacke, Imprägnierungen, Beschichtungen für Textil, Papier, Leder und Kunststoffe geeignet sind. Ebenso sind zahlreiche
30 wäßrige Polyurethan-Klebstoffe bekannt. Die ionische Gruppe trägt hierbei

nicht nur zur Wasserdispersierbarkeit bei, sie ist auch ein wichtiger Bestandteil des Rezepts zur Erzeugung von ionischen Wechselwirkungen, die die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Die Herstellung erfolgt bei diesem Stand der Technik nach dem Acetonverfahren oder

5 Prepolymermischverfahren. Nachteilig ist, daß solche Verfahren aufwendig und teuer sind, insbesondere wenn Lösemittel verwendet werden. Außerdem handelt es sich bei den Reagenzien, über die die hydrophilen Gruppen eingeführt werden, um teure Spezialchemikalien.

10 In der deutschen Offenlegungsschrift DE 198 25 453 sind z.B. Dispersionen beschrieben, die Polyurethane enthalten. Hierbei handelt es sich um sogenannte selbstdispersierbare Polyurethane, wobei die Selbstdispersierbarkeit durch Einbau ionisch - oder nicht ionisch - hydrophiler Gruppen erreicht wird. Die betreffenden Dispersionen werden

15 zur Imprägnierung von Kunstleder eingesetzt.

Aus der WO00/29465 ist ferner bekannt, daß es möglich ist, Isocyanat und Hydroxylverbindung in wäßrigen Miniemulsionen zu Polyurethanen umzusetzen. Es werden jedoch keine Zusammensetzungen beschrieben,

20 die es erlauben würden, wäßrige Beschichtungen oder Klebstoffe herzustellen.

Aus dem Stand der Technik sind ferner Polyurethanbeschichtungsstoffe ohne hydrophile Gruppen mit Lösemitteln oder ohne Lösemittel bekannt.

25 Diese weisen aber Nachteile im Vergleich zu den beschriebenen Dispersionen auf. Insbesondere sind die ökologischen Probleme des Einsatzes von Lösemitteln oder freiem Isocyanat zu berücksichtigen. Nachteilig sind ferner die im Vergleich zu den Dispersionen niedrigeren Molmassen. Hinzu kommt, daß bei der Umsetzung von Isocyanat in

30 wäßrige Umgebung immer Verluste durch Harnstoffbildung auftreten, die

es unmöglich machen, bekannte Rezept eines hydrophoben Polyurethans direkt zu übernehmen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nunmehr, Primärdispersionen, die Polyurethan enthalten, zur Verfügung zu stellen, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Insbesondere soll erreicht werden, Polyurethane preiswert und einfach aus direkter Umsetzung der Rohstoffe in Miniemulsionen herzustellen. Das heißt, es soll eine Umsetzung zu Polyurethan ohne den Zwischenschritt der Herstellung eines Präpolymers erreicht werden. Die gewünschten Eigenschaften des Polyurethans sollen zudem zugleich den ökologischen Vorteil eines wäßrigen Bindemittels aufweisen. Schließlich sollen es die erfindungsgemäßen Dispersionen ermöglichen, daß im Falle der Herstellung von Beschichtungen, wie Lacken und Anstrichen, sowohl Elastizität als auch Härte als Eigenschaftskombination vorhanden sind. Bei Beschichtungen auf flexiblen Substraten sollen Zähigkeit und Dehnbarkeit vorhanden sind. Bei Einsatz von Klebstoffen sollen hohe Klebefestigkeiten und Wärmestandfestigkeit gewährleistet sein.

Diese erfindungsgemäße Aufgabe wird durch eine wäßrige Primärdispersion gelöst, die mindestens ein hydrophobes Polyurethan enthält, welches in Miniemulsion durch Umsetzung von

(a) Polyisocyanat und

(b) Verbindungen mit isocyanat-reaktiven Gruppen hergestellt wird.

25

Durch das Vorhandensein des hydrophoben Polyurethans in den Primärdispersionen wird überraschend die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst. D.h., bei der Verwendung als Beschichtungsmaterial ergeben sich eine ausgezeichnete Elastizität und zugleich eine ausgezeichnete Härte.

30 Auf flexiblen Substraten sind Zähigkeit und Dehnbarkeit gewährleistet.

Außerdem lassen sich Materialien herstellen, die ausgezeichnete Wärmestandfestigkeiten erreichen. Bei Einsatz in Klebstoffen kommt noch die hohe Klebfestigkeit hinzu. Schließlich ist die Herstellung der genannten Dispersionen preiswert und einfach, da insbesondere die Vorstufe der Herstellung eines Präpolymers entfällt. Auch die zusätzlichen Maßnahmen zur Herstellung der Selbstdispersierbarkeit durch Einbau ionisch oder nicht-ionisch-hydrophiler Gruppen entfällt. Die direkte Umsetzung der Rohstoffe in Miniemulsion bewirkt auch, daß sich die gewünschten Eigenschaften des Polyurethans mit dem ökologischen Vorteil eines wäßrigen Bindemittels vereinigen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter der Eigenschaft hydrophil die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, in die wäßrige Phase einzudringen oder darin zu verbleiben. Demgemäß ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Eigenschaft hydrophob die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, sich gegenüber Wasser exophil zu verhalten, d.h., sie zeigen die Tendenz, in Wasser nicht einzudringen oder die wäßrige Phase zu verlassen. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, „Hydrophilie“, „Hydrophobie“, Seiten 294 und 295, verwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Verhältnis von Isocyanatgruppen (a) zu isocyanatreaktiven Gruppen (b) 0,8:1 bis 3:1, vorzugsweise 0,9:1 bis 1,5:1, besonders bevorzugt 1:1.

Als Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise die in der Polyurethanchemie üblicherweise eingesetzten Diisocyanate in Betracht.

Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate $X(\text{NCO})_2$ wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-disphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomer sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4 Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4:1 bis 1:4 beträgt.

Als Verbindungen (a) kann man auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z.B.

Isocyanurat-, Biuret-, Hamstoff-, Allophanat-, Uretidion- oder Carbodiimidgruppen tragen.

Beispielsweise geeignete isocyanat-reaktive Gruppen sind Hydroxyl-,
5 Thiol- sowie primäre und sekundäre Aminogruppen. Vorzugsweise werden hydroxylgruppenhaltige Verbindungen oder Monomere (b) verwendet. Daneben können auch noch aminogruppenhaltige Verbindungen oder Monomere (b3) verwendet werden.

10 Bevorzugt werden als Verbindungen oder Monomere (b) Diole verwendet.

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als isocyanat-reaktive Gruppen enthaltende Verbindungen (b) vornehmlich höhermolekulare Diole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa
15 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben.

Bei den Diolen (b1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62-65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt,
20 die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die
25 Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und ggf., z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid,
30 Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid,

Endomethylen-tetrahydrophthalinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Alkenylbernsteinsäure, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt 5 eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure und Sebacinsäure.

Als Diole kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5- 10 diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der 15 allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt sind Neopentylglykol und Pentandiol-1,5. Diese Diole können auch als Diole (b2) direkt zur Synthese der 20 Polyurethane verwendet werden.

Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole (b1), wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten 25 niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

Geeignet sind auch Polyesterdiole (b1) auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an 30 geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen

- bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methylenheit auch durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind epsilon-Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl-epsilon-caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.
- 15 Daneben kommen als Monomere (b1) Polyetherdiole in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen ggf. im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, 1,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500.
- 25 Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyolefine (b1), bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z.B. α - ω -Dihydroxypolybutadien, α - ω -Dihydroxypolymethacrylester oder α - ω -Dihydroxypolyacrylester als Monomere (b1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A-0

622 378 bekannt. Weitere geeignete Polyole (b1) sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

5 Anstelle der Diole (b1) können grundsätzlich auch niedermolekulare isocyanat-reaktive Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500, insbesondere 62 bis 200 g/mol eingesetzt werden. Vorzugsweise werden niedermolekulare Diole (b2) eingesetzt.

10 Als Diole (b2) werden vor allem als Aufbaukomponenten für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol bevorzugt werden. Außerdem kommen Phenole oder Bisphenol A oder F als Diole (b2) in Betracht.

15

Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane läßt sich erhöhen, wenn als Diole (b) neben den Diolen (b1) noch die niedermolekularen Diole (b2) eingesetzt werden.

20 Bevorzugt beträgt der Anteil der Diole (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole b 0 bis 100, insbesondere 10 bis 100, insbesondere bevorzugt 20 bis 100 mol-%, und der Anteil der Monomeren (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 100, insbesondere 0 bis 90, insbesondere bevorzugt 0 bis 80 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das
25 Molverhältnis der Diole (b1) zu den Monomeren (b2) 1:0 bis 0:1, bevorzugt von 1:0 bis 1:10, besonders bevorzugt 1:0 bis 1:5.

Für die Komponente (a) und (b) können auch Funktionalitäten > 2 eingesetzt werden.

30

Beispiele geeigneter Monomere (b3) sind Hydrazin, Hydrazinhydrat, Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Isophorondiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin oder Piperazin.

- 5 In untergeordneter Menge können auch monofunktionelle hydroxylgruppenhaltige und/oder aminogruppenhaltige Monomere eingesetzt werden. Ihr Anteil sollte 10 mol-% der Komponenten (a) und (b) nicht überschreiten.
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion wird mittels Miniemulsionspolymerisation durchgeführt.

Bei diesen Verfahren wird in der Regel in einem ersten Schritt aus den Monomeren (a) und (b), der notwendigen Menge an Emulgatoren und/oder

15 Schutzkolloid, ggf. hydrophobem Zusatz und Wasser eine Mischung hergestellt und daraus eine Emulsion erzeugt.

Erfindungsgemäß sind in der so hergestellten Emulsion die Durchmesser der Monomertröpfchen normalerweise <1000 nm, häufig <500 nm. Im

20 Normalfall ist der Durchmesser > 40 nm. Bevorzugt sind demgemäß Werte zwischen 40 und 1000 nm. Besonders bevorzugt sind 50-500 nm. Ganz besonders bevorzugt ist der Bereich von 100 nm bis 300 nm und höchst bevorzugt der Bereich von 200 bis 300 nm.

- 25 Die in der beschriebenen Weise hergestellten Emulsion wird unter weiterem Rühren erwärmt, bis der theoretische Umsatz erreicht worden ist. Die mittlere Größe der Tröpfchen der dispergierten Phase der wäßrigen Emulsion läßt sich nach dem Prinzip der quasielastischen Lichtsteuerung bestimmen (der sogenannte z-mittlere Tröpfchendurchmesser d_z der
- 30 unimodalen Analyse der Autokorrelationsfunktion). Beispielsweise kann

dazu ein Coulter N3 Plus Particle Analyser der Fa. Coulter Scientific Instruments verwendet werden.

Zur Herstellung der Emulsion können beispielsweise
5 Hochdruckhomogenisatoren angewendet werden. Die Feinverteilung der Komponenten wird in diesen Maschinen durch einen hohen lokalen Energieeintrag erzielt. Zwei Varianten haben sich diesbezüglich besonders bewährt:

Bei der ersten Variante wird die wäßrige Makroemulsion über eine
10 Kolbenpumpe auf über 1000 bar verdichtet und anschließend durch einen engen Spalt entspannt. Die Wirkung beruht hier auf einem Zusammenspiel von hohen Scher- und Druckgradienten und Kavitation im Spalt. Ein Beispiel für einen Hochdruckhomogenisator, der nach diesem Prinzip funktioniert, ist der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L
15 Panda.

Bei der zweiten Variante wird die verdichtete wäßrige Makroemulsion über zwei gegeneinander gerichtete Düsen in eine Mischkammer entspannt. Die Feinverteilungswirkung ist hier von allem von den hydrodynamischen
20 Verhältnissen in der Mischkammer abhängig. Ein Beispiel für diesen Homogenisatortyp ist der Microfluidizer Typ M 120 E der Microfluidics Corp.. In diesem Hochdruckhomogenisator wird die wäßrige Makroemulsion mittels einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe auf Drücke von bis zu 1200 atm komprimiert und über eine sogenannte
25 „interaction chamber“ entspannt. In der „interaction chamber“ wird der Emulsionsstrahl in einem Mikrokanalsystem in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter einem Winkel von 180° aufeinandergeführt werden. Ein weiteres Beispiel für einen nach dieser Homogenisierungsart arbeitenden Homogenisator ist der Nanojet Typ Expo der Nanojet Engineering GmbH.

- Allerdings sind beim Nanojet anstatt eines festen Kanalsystems zwei Homogenisierventile eingebaut, die mechanisch verstellt werden können. Neben den zuvor erläuterten Prinzipien kann die Homogenisierung aber z.B. auch durch Anwendung von Ultraschall (z.B. Branson Sonifier II 450) erfolgen. Die Feinverteilung beruht hier auf Kavitationsmechanismen. Für die Homogenisierung mittels Ultraschall sind grundsätzlich auch die in der GB 22 50 930 A und der US 5,108,654 beschriebenen Vorrichtungen geeignet. Die Qualität der im Schallfeld erzeugten wäßrigen Emulsion E1 hängt dabei nicht nur von der eingebrachten Schalleistung, sondern auch von anderen Faktoren, wie z.B. der Intensitätsverteilung des Ultraschalls in der Mischkammer, der Verweilzeit, der Temperatur und den physikalischen Eigenschaften der zu emulgierenden Stoffe, beispielsweise von der Zähigkeit, der Grenzflächenspannung und dem Dampfdruck ab. Die resultierende Tröpfchengröße hängt dabei u.a. von der Konzentration des Emulgators sowie von der bei der Homogenisierung eingetragenen Energie ab und ist daher z.B. durch entsprechende Veränderungen des Homogenisierungsdrucks bzw. der entsprechenden Ultraschallenergie gezielt einstellbar.
- Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsion aus konventionellen Emulsionen mittels Ultraschall hat sich insbesondere die in der deutschen Patentanmeldung DE 197 56 874.2 beschriebene Vorrichtung bewährt. Hierbei handelt es sich um eine Vorrichtung, die einen Reaktionsraum oder einen Durchflussreaktionskanal und wenigstens ein Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen auf den Reaktionsraum bzw. den Durchflussreaktionskanal aufweist, wobei das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet ist, daß der gesamte Reaktionsraum, bzw. der Durchflussreaktionskanal in einem Teilabschnitt, gleichmäßig mit Ultraschallwellen bestrahlt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschallwellen so

ausgestaltet, daß sie im Wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums entspricht, bzw., wenn der Reaktionsraum ein Teilabschnitt eines Durchfluss-Reaktionskanals ist, sich im wesentlichen über die gesamte Breite des Kanals erstreckt, und daß die zu der Abstrahlfläche im wesentlichen senkrechte Tiefe des Reaktionsraums geringer als die
5 maximale Wirkungstiefe der Ultraschallübertragungsmittel ist.

Unter dem Begriff „Tiefe des Reaktionsraums“ versteht man hier im wesentlichen den Abstand zwischen der Abstrahlfläche des
10 Ultraschallübertragungsmittels und dem Boden des Reaktionsraums.

Bevorzugt werden Reaktionsraumtiefen bis zu 100 mm. Vorteilhaft sollte die Tiefe des Reaktionsraums nicht mehr als 70 mm und besonders vorteilhaft nicht mehr als 50 mm betragen. Die Reaktionsräume können
15 prinzipiell auch eine sehr geringe Tiefe aufweisen, jedoch sind im Hinblick auf eine möglichst geringe Verstopfungsgefahr und eine leichte Reinigbarkeit sowie einen hohen Produktdurchsatz Reaktionsraumtiefen bevorzugt, die wesentlich größer als beispielsweise die übliche Spalthöhe bei Hochdruckhomogenisatoren sind und meist über 10 mm betragen. Die
20 Tiefe des Reaktionsraums ist vorteilhafterweise veränderbar, beispielsweise durch unterschiedlich tief in das Gehäuse eintauchende Ultraschallübertragungsmittel.

Gemäß einer ersten Ausführungsform dieser Vorrichtung entspricht die
25 Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschall im wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums. Diese Ausführungsform dient zum diskontinuierlichen Herstellen von Emulsionen. Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann Ultraschall auf den gesamten Reaktionsraum einwirken. Im Reaktionsraum wird durch den axialen Schallstrahlungsdruck eine
30 turbulente Strömung erzeugt, die eine intensive Quervermischung bewirkt.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform weist eine derartige Vorrichtung eine Durchflusszelle auf. Dabei ist das Gehäuse als Durchfluss-Reaktionskanal ausgebildet, der einen Zufluss und einen Abfluss aufweist, wobei der Reaktionsraum ein Teilabschnitt der Durchflussreaktionskanals ist. Die Breite des Kanals ist die im wesentlichen senkrecht zur Strömungsrichtung verlaufende Kanalausdehnung. Hierin überdeckt die Abstrahlfläche die gesamte Breite des Strömungskanals quer zur Strömungsrichtung. Die zu dieser Breite senkrechte Länge der Abstrahlfläche, das heißt, die Länge der Abstrahlfläche in Strömungsrichtung, definiert den Wirkungsbereich des Ultraschalls. Gemäß einer vorteilhaften Variante dieser ersten Ausführungsform hat der Durchfluss-Reaktionskanal einen im wesentlichen rechteckigen Querschnitt. Wird in einer Seite des Rechtecks ein ebenfalls rechteckiges Ultraschallübertragungsmittel mit entsprechenden Abmessungen eingebaut, so ist eine besonders wirksame und gleichmäßige Beschallung gewährleistet. Aufgrund der im Ultraschallfeld herrschenden turbulenten Strömungsverhältnisse, kann jedoch auch beispielsweise ein rundes Übertragungsmittel ohne Nachteile eingesetzt werden. Außerdem können anstelle eines einzigen Ultraschallübertragungsmittels mehrere separate Übertragungsmittel angeordnet werden, die in Strömungsrichtung gesehen hintereinander geschaltet sind. Dabei können sowohl die Abstrahlflächen als auch die Tiefe des Reaktionsraums, das heißt der Abstand zwischen der Abstrahlfläche und dem Boden des Durchflusskanals variieren.

25

Besonders vorteilhaft ist das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen als Sonotrode ausgebildet, deren der freien Abstrahlfläche abgewandtes Ende mit einem Ultraschallwandler gekoppelt ist. Die Ultraschallwellen können beispielsweise durch Ausnutzung des umgekehrten piezoelektrischen Effekts erzeugt werden. Dabei werden mit Hilfe von

30

Generatoren hochfrequente elektrische Schwingungen (üblicherweise im Bereich von 10 bis 100 kHz, vorzugsweise zwischen 20 und 40 kHz) erzeugt, über einen piezoelektrischen Wandler in mechanische Schwingungen gleicher Frequenz umgewandelt und mit der Sonotrode als
5 Übertragungselement in das zu beschallende Medium eingekoppelt.

Besonders bevorzugt ist die Sonotrode als stabförmiger, axial abstrahlender $\frac{1}{2}$ (bzw. vielfache von $\frac{1}{2}$)-Langsschwinger ausgebildet. Eine solche Sonotrode kann beispielsweise mittels eines an einem ihrer
10 Schwingungsknoten vorgesehenen Flansches in einer Öffnung des Gehäuses druckdicht ausgebildet werden, so daß die Beschallung auch unter erhöhtem Druck im Reaktionsraum durchgeführt werden kann. Vorzugsweise ist die Schwingungsamplitude der Sonotrode regelbar, das heißt die jeweils eingestellte Schwingungsamplitude wird online überprüft
15 und gegebenenfalls automatisch nachgeregelt. Die Überprüfung der aktuellen Schwingeramplitude kann beispielsweise durch einen auf der Sonotrode angebrachten piezoelektrischen Wandler oder einen Dehnungsmessstreifen mit nachgeschalteter Auswerteelektronik erfolgen.

20 Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung derartiger Vorrichtungen sind im Reaktionsraum Einbauten zur Verbesserung des Durchströmungs- und Durchmischungsverhaltens vorgesehen. Bei diesen Einbauten kann es sich beispielsweise um einfache Ablenkplatten oder unterschiedlichste poröse Körper handeln. Im Bedarfsfall kann die Vermischung außerdem
25 durch ein zusätzliches Rührwerk weiterer intensiviert werden. Vorteilhafterweise ist der Reaktionsraum temperierbar.

Zweckmäßig ist es, die Herstellung der Emulsion so schnell durchzuführen, daß die Emulgierzeit klein im Vergleich zur Reaktionszeit
30 der Monomere untereinander und mit Wasser ist.

- Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, das man die Gesamtmenge der Emulsion unter Kühlen auf Temperaturen $< RT$ herstellt. Bevorzugt wird die Emulsionsherstellung in
- 5 weniger als 10 min bewerkstelligt. Durch Erhöhung der Temperatur der Emulsion unter Rühren wird der Umsatz vervollständigt. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen RT und $120^{\circ} C$, bevorzugt zwischen 60° und $100^{\circ} C$.
- 10 In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt man zunächst aus den Monomeren (a) und (b1) und/oder (b2), Emulgatoren und Schutzkolloiden, ggfs. Hydrophob und Wasser die Emulsion her und tropft nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes die Monomeren (b3) zu.
- 15 Generell werden bei der Erzeugung von Miniemulsionen ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.
- 20 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als
- 25 begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächeaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im
- 30 Zweifelsfall anhand weniger Vorversuche überprüft werden kann.

Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri- Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und/oder -Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈-bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

10

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax ® 2 A1, Emulan ® NP 50, Dextrol ® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan ® OG, Texapon ® NSO, Nekanil ® 904 S, Lumiten ® 1-RA, Lumiten E 3065, Steinapol NLS etc.

Die Emulgatormenge zur Herstellung der wäßrigen Emulsion wird erfindungsgemäß zweckmäßig so gewählt, daß in der letztlich resultierenden wäßrigen Emulsion innerhalb der wäßrigen Phase die kritische Micellbildungskonzentration der verwendeten Emulgatoren im wesentlichen nicht überschritten wird. Bezogen auf die in der wäßrigen Emulsion enthaltende Menge an Monomeren liegt diese Emulgatorenmenge in der Regel im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%. Wie bereits erwähnt, können den Emulgatoren Schutzkolloide an die Seite gegeben werden, die die disperse Verteilung der letztlich resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion zu stabilisieren vermögen. Unabhängig von der eingesetzten Emulgatormenge können die Schutzkolloide in

Mengen bis zu 50 Gew.-%, beispielsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Monomere eingesetzt werden.

Als Costabilisatoren können den Monomeren Stoffe in Mengen von 0,01 Gew.% bis 10 Gew.% (0,1 – 1 %) zugesetzt werden, die eine Löslichkeit in Wasser von $< 5 \times 10^{-5}$, bevorzugt 5×10^{-7} g/l aufweisen. Beispiele sind Kohlenwasserstoffe wie Hexadecan, halogenierte KW, Silane, Siloxane, hydrophobe Öle (Olivenöl), Farbstoffe etc.. An ihrer Stelle können auch blockierte Polyisocyanate die Funktion des Hydrophobs übernehmen.

Die erfindungsgemäße Dispersion wird zur Herstellung von wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet. Sie kann auch zur Herstellung von Filmen oder Folien, sowie zum Imprägnieren von z.B. Textilien verwendet werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben.

Beispiele:

Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion

Für die Beispiele 1 bis 11 wurden Mischungen aus den Monomeren (a) und (b), Emulgator, hydrophober Zusatz (Costabilisor) und Wasser hergestellt. Die quantitative Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mischungen findet sich in Tabelle 1.

Die so hergestellte Mischung wurde ca. 1 Stunde bei 0°C gerührt. Die erfindungsgemäße Emulsion wurde bei Raumtemperatur mittels Ultraschall

(Branson sonifier W450 Digital) für 120 Sekunden bei einer Amplitude von 90% hergestellt. Für die Polymerisation wurde die Temperatur auf 68°C erhöht. Nach vollständigem Umsatz (Kontrolle des Isocyanat- und Polyurethangehalts mittels IR-Spektroskopie) wurde die Tröpfchengröße
5 der dispergierten Phase mit Hilfe der Lichtstreuung (Nicomp particle sizer, model 370) bestimmt. Des weiteren wurde die Glasübergangstemperatur mittels Kalorimetrie (Netzsch DSC200) und die Oberflächenspannung nach der DuNouy-Ring Methode der Dispersion gemessen. Außerdem wurde die Koagulatmenge in der Emulsion bestimmt. Die Ergebnisse sind in
10 Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen waren hervorragend für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen geeignet. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
15 Dichtungsmassen lieferten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Tabelle 1: Stoffliche Zusammensetzung der Miniemulsionen der Beispiele 1 bis 11

| [g] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-----------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Isophoron-diisocyanat | 3.5 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.3 | 3.4 | 3.3 | | | | |
| Lupranat T 80 1) | | | | | | | | 0.26 | 0.55 | 0.79 | 0.26 |
| 1,12-Dodecandiol | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | | 2.0 | | | | | |
| Bisphenol A | | | | | 3.4 | | 2.3 | | | | |
| Neopentyl-glykol | | | | | | 0.5 | 0.5 | | | | 0.05 |
| Lupranol 10002) | | | | | | | | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1.0 |
| SDS3) | 0.25 | 0.1 | 0.05 | 0.025 | 0.1 | 0.25 | 0.25 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.25 |
| Hexadecan | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.15 |
| Wasser | 30.1 | 30.2 | 30.6 | 30.6 | 20.2 | 20.2 | 20.2 | 20.3 | 20.7 | 20.3 | 20.1 |

¹⁾ 80% Toluol-2,4-diisocyanat und 20% Toluol-2,4-diisocyanat²⁾ Linearer Polyetherpolyol mit Molekulargewicht H_n 2000³⁾ sodiumdodecylsulfat

Tabelle 2: Kennzahlen der Dispersionen der Beispiele 1 bis 11

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|------|------|------|------|------|------|------|
| Tröpfchengröße [nm] | 202 | 208 | 232 | 229 | 228 | 167 | 232 | 163 | 116 | 107 | 163 |
| Glasübergangstemperatur [°C] | ca. 50 | ca. 50 | ca. 50 | ca. 50 | 98 | | | -62 | -62 | -62 | -62 |
| Oberflächen-spannung [mN/m] | 41.8 | 50.9 | 55.4 | 57.6 | 46.1 | 35.6 | 36.6 | 32.2 | 33.7 | 34.0 | 35.6 |
| Koagulat [%] | <5 | <5 | 15 | 43 | <5 | - | - | - | 33 | 57 | - |

Ansprüche

1. Wäßrige Primärdispersion, die mindestens ein hydrophobes
5 Polyurethan enthält, welches in Miniemulsion durch Umsetzung von
(a) wenigstens einem Polyisocyanat und
(b) wenigstens einer Verbindung mit Isocyanat-reaktiven
Gruppen hergestellt wird.
- 10 2. Dispersionen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das
Verhältnis der Komponente (a) zu Komponente (b) 0,8:1 bis 3:1
beträgt.
- 15 3. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 oder 2 dadurch
gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Komponente (a) zu
Komponente (b) 1,5 zu 1 bis 0,9:1 beträgt.
- 20 4. Dispersion nach einem der Ansprüche bis 3 dadurch
gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Komponente (a) zu
Komponente (b) 1:1 beträgt.
- 25 5. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch
gekennzeichnet, daß isocyanat-reaktive Verbindungen mit einem
Molgewicht von < 500 g/Mol und/oder isocyanat-reaktive
Verbindungen mit einem Molgewicht von > 500 g/Mol verwendet
werden.
6. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch
gekennzeichnet, daß sie weitere monofunktionelle Monomere mit

einem Anteil von < 10 mol-% bezogen auf die Komponenten (a) und (b) enthält.

- 5 7. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) Diisocyanate enthält.
8. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) Diole enthält.
- 10 9. Dispersionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), 0 bis 100 Mol-% der Diole (b1) eines Molekulargewichts > 500 g/Mol und 100 bis 0 Mol-% der Diole (b2) eines Molekulargewichts < 500 g/Mol verwendet werden.
- 15 10. Dispersionen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), 10 bis 100 mol-% der Diole (b1) eines Molekulargewichts > 500 g/Mol und 90 bis 0 mol-% der Diole (b2) eines Molekulargewichts < 500 g/Mol verwendet werden.
- 20 11. Dispersionen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), 20 bis 100 mol-% der Diole (b1) eines Molekulargewicht > 500 g/Mol und 80 bis 0 mol-% der Diole (b2) eines Molekulargewichts < 500 g/Mol verwendet werden.
- 25 12. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) aminogruppenhaltige Verbindungen (b3) enthält.
- 30

13. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion nach einem der
5 Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß
- 1) eine Mischung aus den Monomeren (a) und (b), Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden und Wasser hergestellt wird,
 - 2) eine Emulsion erzeugt wird und
 - 10 3) die Emulsion unter weiterem Rühren erwärmt wird, bis die Komponenten (a) und (b) zu Polyurethan umgesetzt sind.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß in
15 Schritt 1 ein Monomergemisch aus Isocyanaten (a) sowie isocyanat-reaktiven Verbindungen (b1), (b2) und (b3) eingesetzt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14 dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion in Hochdruckhomogenisatoren
20 hergestellt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15 dadurch gekennzeichnet, daß Emulsionen mit Monomertröpfchengrößen von
25 40 – 1000 nm hergestellt werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16 dadurch gekennzeichnet, daß Emulsionen mit Monomertröpfchengrößen von
50 – 500 nm hergestellt werden.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17 dadurch gekennzeichnet, daß Emulsionen mit Monomertröpfchendurchmessern von 100 – 300 nm hergestellt werden.
- 5
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18 dadurch gekennzeichnet, daß Emulsionen mit Monomertröpfchen von 200 – 300 nm hergestellt werden.
- 10 20. Verwendung der Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Imprägnierungen und Dichtungsmassen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/70 C08J3/03 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | EP 0 685 544 A (BAYER AG) 6 December 1995 (1995-12-06) | 1-8 |
| Y | page 3, line 5 -page 3, line 39 page 5, line 40 -page 5, line 55 claims 1-3 | 9-20 |
| A | EP 0 818 471 A (BASF AG) 14 January 1998 (1998-01-14) page 2, line 22 -page 2, line 42 claims 1,6 | 1-20 |
| Y | WO 00 29465 A (ANTONIETTI MARKUS ;MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); TIARKS FRANCA (DE) 25 May 2000 (2000-05-25) cited in the application page 3, line 8 -page 5, line 5 | 9-20 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2002

Date of mailing of the international search report

07/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01029

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 5 686 518 A (REIMERS JAY L ET AL) 11 November 1997 (1997-11-11) column 2, line 25 -column 3, line 26 claims 1,10,18 ----- | 1-20 |
| A | EP 0 863 173 A (BAYER AG) 9 September 1998 (1998-09-09) claims 1,2 ----- | 1-20 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01029

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0685544 | A | 06-12-1995 | DE 19510651 A1 | 07-12-1995 |
| | | | AT 183538 T | 15-09-1999 |
| | | | CA 2150525 A1 | 04-12-1995 |
| | | | DE 59506630 D1 | 23-09-1999 |
| | | | DK 685544 T3 | 20-03-2000 |
| | | | EP 0685544 A1 | 06-12-1995 |
| | | | ES 2137401 T3 | 16-12-1999 |
| | | | GR 3031589 T3 | 31-01-2000 |
| | | | JP 7331170 A | 19-12-1995 |
| | | | US 5723518 A | 03-03-1998 |
| EP 0818471 | A | 14-01-1998 | DE 19628142 A1 | 15-01-1998 |
| | | | US 5990221 A | 23-11-1999 |
| | | | AU 2858597 A | 22-01-1998 |
| | | | BR 9703960 A | 12-01-1999 |
| | | | CN 1172812 A | 11-02-1998 |
| | | | EP 0818471 A1 | 14-01-1998 |
| | | | JP 10060013 A | 03-03-1998 |
| | | | TR 9700630 A2 | 21-01-1998 |
| WO 0029465 | A | 25-05-2000 | DE 19852784 A1 | 18-05-2000 |
| | | | DE 19934519 A1 | 25-01-2001 |
| | | | WO 0029465 A1 | 25-05-2000 |
| | | | WO 0029451 A1 | 25-05-2000 |
| | | | EP 1135429 A1 | 26-09-2001 |
| | | | US 2002032242 A1 | 14-03-2002 |
| US 5686518 | A | 11-11-1997 | NONE | |
| EP 0863173 | A | 09-09-1998 | DE 19708606 A1 | 10-09-1998 |
| | | | EP 0863173 A2 | 09-09-1998 |
| | | | JP 10265579 A | 06-10-1998 |
| | | | US 6103786 A | 15-08-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01029

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/70 C08J3/03 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08J C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X | EP 0 685 544 A (BAYER AG) 6. Dezember 1995 (1995-12-06) | 1-8 |
| Y | Seite 3, Zeile 5 -Seite 3, Zeile 39 Seite 5, Zeile 40 -Seite 5, Zeile 55 Ansprüche 1-3 | 9-20 |
| A | EP 0 818 471 A (BASF AG) 14. Januar 1998 (1998-01-14) Seite 2, Zeile 22 -Seite 2, Zeile 42 Ansprüche 1,6 | 1-20 |
| Y | WO 00 29465 A (ANTONIETTI MARKUS ;MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); TIARKS FRANCA (DE) 25. Mai 2000 (2000-05-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 8 -Seite 5, Zeile 5 | 9-20 |
| | --- -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/06/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01029

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | US 5 686 518 A (REIMERS JAY L ET AL) 11. November 1997 (1997-11-11) Spalte 2, Zeile 25 -Spalte 3, Zeile 26 Ansprüche 1,10,18 --- | 1-20 |
| A | EP 0 863 173 A (BAYER AG) 9. September 1998 (1998-09-09) Ansprüche 1,2 ----- | 1-20 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01029

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0685544 A | 06-12-1995 | DE 19510651 A1 | 07-12-1995 |
| | | AT 183538 T | 15-09-1999 |
| | | CA 2150525 A1 | 04-12-1995 |
| | | DE 59506630 D1 | 23-09-1999 |
| | | DK 685544 T3 | 20-03-2000 |
| | | EP 0685544 A1 | 06-12-1995 |
| | | ES 2137401 T3 | 16-12-1999 |
| | | GR 3031589 T3 | 31-01-2000 |
| | | JP 7331170 A | 19-12-1995 |
| | | US 5723518 A | 03-03-1998 |
| EP 0818471 A | 14-01-1998 | DE 19628142 A1 | 15-01-1998 |
| | | US 5990221 A | 23-11-1999 |
| | | AU 2858597 A | 22-01-1998 |
| | | BR 9703960 A | 12-01-1999 |
| | | CN 1172812 A | 11-02-1998 |
| | | EP 0818471 A1 | 14-01-1998 |
| | | JP 10060013 A | 03-03-1998 |
| | | TR 9700630 A2 | 21-01-1998 |
| WO 0029465 A | 25-05-2000 | DE 19852784 A1 | 18-05-2000 |
| | | DE 19934519 A1 | 25-01-2001 |
| | | WO 0029465 A1 | 25-05-2000 |
| | | WO 0029451 A1 | 25-05-2000 |
| | | EP 1135429 A1 | 26-09-2001 |
| | | US 2002032242 A1 | 14-03-2002 |
| US 5686518 A | 11-11-1997 | KEINE | |
| EP 0863173 A | 09-09-1998 | DE 19708606 A1 | 10-09-1998 |
| | | EP 0863173 A2 | 09-09-1998 |
| | | JP 10265579 A | 06-10-1998 |
| | | US 6103786 A | 15-08-2000 |